

Polarographische Silberbestimmung durch Fällungsaustausch mit Zinksulfid

Zur Bestimmung der Versuchsfehler des Fällungsaustausches wurde die Eichkurve durch Polarographieren von Zinkstammlösungen von bekannter Konzentration aufgenommen. Der Silberaustausch ergab sich auch versuchsmäßig zu 100%ig.

Die Reaktion



ermöglicht die Ersetzung der schlecht auswertbaren Silberstufen durch scharfe Zinkstufen. Da das Standardpotential des Ag^+/Ag -Systems praktisch mit dem Standardpotential des $2 \text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ -Systems übereinstimmt, liefern die Silberionen in Grundlösung ohne Komplexbildner einen am Beginn des Polarogramms anfahrens Diffusionsstrom. Die Standard-Abweichung der direkten polarographischen Silberbestimmung betrug nach unseren Ergebnissen, die Stufenhöhe von der Null-Linie des Galvanometers gerechnet, in 0,05 m Kaliumnitratgrundlösung $\pm 5,0\%$, in 0,05 m Natriumthiosulfatgrundlösung $\pm 4,5\%$. Die Silberionenkonzentration bewegte sich zwischen 1 bis $5 \cdot 10^{-4}$ g Ion/l [19]. Die Ergebnisse der polarographischen Silberbestimmung durch Fällungsaustausch sind in Tab. IV dargestellt. Die aus 6 Parallelen berechnete Standard-Abweichung betrug $\pm 2,1\%$. Der größere Zeitbedarf letzterer Methode wird durch die erheblich höhere Genauigkeit reichlich kompensiert.

Tabelle IV

Silberpolarographieren durch Fällungsaustausch

Einwaage		Gefunden mg Ag/100 ml	Abweichung %
mg Ag/100 ml	mM Ag/l		
3,92	0,36	3,96	+1,0
7,83	0,72	7,82	-0,6
11,75	1,08	11,75	—
15,67	1,45	15,37	-1,9
19,59	1,81	19,14	-2,2

Bei der Auswertung mit Hilfe von Zinkstammlösung hatten wir bei Quecksilberbestimmung durch Fällungsaustausch einen negativen Fehler von 10%. Er ließ sich vermindern, indem die Eichkurve ebenfalls auf Grund von Bestimmungen durch Fällungsaustausch aufgenommen wurde. Auf diese Weise erhaltene Ergebnisse sind in Tab. V zu sehen.

Tabelle V

Quecksilberpolarographieren durch Fällungsaustausch

Einwaage		Gefunden mg Hg/100 ml	Abweichung %
mg Hg/100 ml	mM Hg/l		
6,9	0,34	6,5	—,57
7,5	0,37	7,4	—1,3
		7,0	—6,6
		7,5	—
7,9	0,40	7,7	—2,5

Zusammenfassung

Es wurde der Fällungsaustausch von Silber- und Quecksilberionen an Zinksulfid theoretisch und experimentell studiert. Der Einfluß von Reaktionszeit, pH und Konzentration auf den Umwandlungsquotienten wurde untersucht. Der vollständig verlaufende Silberaustausch ermöglicht durch die gut auswertbare polarographische Zinkstufe eine wesentlich genauere Silberbestimmung als wenn das Silber direkt polarographiert und die Silberstufe von der Null-Linie des Galvanometers gemessen wird.

Literatur

1. BALCZO, H.—MONDL, G.: Mikrochem. verein. Microchim. Acta 36/37, 997 (1951).
2. ISAACS, L.: J. Biol. Chem. **53**, 17 (1922).
3. HASLEWOOD, A. D.—KING, E. J.: Biochem. J. **30**, 902 (1936).
4. SENDROY, J.: J. Biol. Chem. **120**, 335, 405, 419 (1937).
5. VAN SLYKE, D.: J. Biol. Chem. **171**, 467 (1947).
6. GRANGAUD, R.: Bull. soc. chim. France **10**, 236 (1943).
7. AVALLIANI, K.: Zav. Lab. **12**, 179 (1946).
8. ANDREWS, J.: Am. Chem. J. **2**, 567 (1890).
9. RIVETT, A. C. D.: Chem. News **118**, 253 30/5/31/3.
10. SOIBELMANN, B. I.: Zsurn. Anal. Him. **3**, 258 (1948).
11. BÁNYAI, É.—ERDEY, L.: Acta Chim. Hung. **8**, 385 (1956).
- 12./13. ERDEY, L.—BÁNYAI, É.: Acta Chim. Hung. **8**, 395, 409 (1956).
14. ERDEY, L.—BÁNYAI, É.—PAULIK, F.: Acta Chim. Hung. **13**, 453 (1958).
15. ERDEY, L.—BÁNYAI, É.: Z. anal. Chem. **161**, 16 (1958).
16. SZABADVÁRY, F.—BÁNYAI, É.—ERDEY, L.: Chimie Anal. **45**, 289 (1963).
17. ERDEY, L.—BÁNYAI, É.—SZABADVÁRY, F.: Acta Chim. Hung. **26**, 211 (1961).
18. ERDEY, L.—SZABADVÁRY, F.—BÁNYAI, É.: Acta Chim. Hung. **33**, 387 (1962).
19. PROSZT, J.—GYÓRBÍRÓ, K.—CIELESZKY, V.: Polarográfia. Akad. Kiadó, Budapest, 1967.

István TEMESVÁRI }
 Dr. Éva BÁNYAI } Budapest XI., Gellért tér 4, Ungarn.